

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(11)Publication number : 02-301573

(43)Date of publication of application : 13.12.1990

(51)Int.Cl.

C23C 28/02

(21)Application number : 01-121275

(71)Applicant : FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE

(22)Date of filing : 15.05.1989

(72)Inventor : MATSUDA AKIRA

## (54) SN OR SN ALLOY COATED MATERIAL

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain an Sn or Sn alloy coated material hardly causing deterioration of the contact characteristics by successively forming a first coating layer of Ni or Co, a second coating layer of Ag and a melted and solidified coating layer of Sn on the surface of a Cu base material.

**CONSTITUTION:** A first coating layer of Ni, Co or an alloy contg. them, a second coating layer of Ag or an Ag alloy and a melted and solidified coating layer of Sn or an Sn alloy are successively formed on the surface of a Cu or Cu alloy base material. The thickness of the first coating layer is regulated to 0.05-1.0 $\mu$ m and that of the second coating layer to 0.005-0.5 $\mu$ m. An Sn or Sn alloy coated material hardly causing surface tarnish during use even at high temp. can be obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月13日

C 23 C 28/02

6813-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 SnまたはSn合金被覆材料

⑯ 特 願 平1-121275

⑰ 出 願 平1(1989)5月15日

⑱ 発 明 者 松 田 晃 栃木県日光市清滝町500 古河電気工業株式会社日光事業

所内

⑲ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

## 明 細 書

1. 発明の名称 SnまたはSn合金被覆材料

2. 特許請求の範囲

(1) CuまたはCu合金基材表面にNi、Coまたはこれらを含む合金の第1被覆層を設け、その表面にAgまたはAg合金の第2被覆層を設け、さらにその表面にSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層を設けてなるSnまたはSn合金被覆材料。

(2) Ni、Coまたはこれらを含む合金の第1被覆層の厚さが0.05～1.0μmであり、かつAgまたはAg合金の第2被覆層の厚さが0.005～0.5μmであることを特徴とする請求項1記載のSnまたはSn合金被覆材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はCuまたはCu合金を基材とし、中間層としてNi、Coまたはこれらを含む合金およびAgまたはAg合金の被覆層を有し最外層にSn、Sn合金の溶融凝固被覆層を設けた電子部品、機器用のSnまたはSn合金被覆材料に関する。

(従来技術とその課題)

CuまたはCu合金基材上にSnまたはSn合金を被覆した複合導体は基体の特性に加えてSnなどの優れた半田付性と耐食性を有し、また電気接続特性にも優れているため、コネクタ、端子などの接点、リードフレーム、リード線等の部品、リード部、基板回路や配線ケーブル導体のなどの電子、電機部品として使用されている。

これらの材料は通常CuまたはCu合金基材上に直接、電気めっきや溶融めっき、クラッド等によりSnまたはSn合金を被覆したものや、中間層としてCu、Ni層等を設けた後SnまたはSn合金を被覆した材料が使用されている。

上記の材料が電子、電機部品に使用される場合、使用中に外部または自己の発熱により、材料の温度が100℃程度に上昇するのが一般的であるが、最近の軽薄短小化等により自己発熱の増大、熱の放散がし難いこと、他の発熱部への近接化等の事情により120℃以上の温度において使用されることが進められている。

しかしこの使用温度においては従来のCuを中間層としたSnまたはSn合金被覆材料においてはCuとSnの拡散のため表面にCuが到達し酸化を起すことおよび純Sn層または純半田層が拡散により失われて合金層となり外觀が損なわれる他、接触抵抗が増加するなど特性が劣化する。またNiを中間層としたものも120℃以上の温度においてはNi-Snの拡散層を生成し接触抵抗が増加するなどの問題があった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記の問題について検討の結果、高温における使用に拘わらず、表面の酸化変色がなく接触抵抗の増加が少なく、長期間にわたり、外觀および接触特性が良好なSnまたはSn合金被覆材料を開発したものである。

(課題を解決するための手段および作用)

本発明は、CuまたはCu合金基材表面にNi、COまたはこれらを含む合金の第1被覆層を設けその表面にAgまたはAg合金の第2被覆層を設け、さらにその表面にSnまたはSn合金の溶融

純銅、黄銅、青銅の他、丹銅、りん青銅、キューロニッケル、各種リードフレーム用銅合金などであり、またSnまたはSn合金とは、Snの他、通常の半田合金が使用できる。上記の被覆層の被覆方法は電気めっき、無電解めっき、蒸着、PVD、CVD等が適用できる。そしてNi、COまたはこれらを含む合金の第1被覆層の厚さが0.05~1.0μmであるのが望ましく、0.05μmより薄いと拡散防止効果が少なく、これより厚くなると加工性が低下する。またAgまたはAg合金被覆層の厚さが0.05~0.5μmであることが好ましく、これより薄いと拡散防止効果が充分でなく、0.5μmを越えると経済上好ましくない。さらに最外層のSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層の厚さは従来から通常用いられている材料のものであり0.5~10μmの範囲が適当である。この溶融凝固被覆層を設ける方法としては、電気めっき後リフロー処理するか、または溶融めっきにより形成できる。

また第1被覆層としては、Ni、COの他Ni

凝固被覆層を設けてなるSnまたはSn合金被覆材料である。

すなわち本発明は、CuまたはCu合金からなる基材表面にNi、COまたはこれらを含む合金の第1被覆層を設けて、基材のCuまたはCu合金が最外層のSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層に拡散するのを防止し、さらに第2層のAgまたはAg合金の被覆層を設けて第1被覆層の金属または合金が最外層のSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層に拡散するのを防止し、高温下においても最外層のSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層が長期にわたり拡散合金化されず、表面の酸化変色を防止し、かつ接触抵抗の増加を減少せしめたものである。

さらにSnまたはSn合金の溶融凝固させた被覆層は、通常のSnまたはSn合金の被覆層より結晶が大きく、このためSn層内部の欠陥を減少せしめ、内部からの拡散反応を大巾に抑制し、耐熱性を向上させたものである。

本発明においてCuまたはCu合金基材とは、

-Cu、Ni-Cr、Ni-Zn、Ni-P、Ni-Cu-P、CO-P、Ni-CO、Ni-Feなどの合金が適用でき、第2被覆層としてはAgの他Ag-In、Ag-Sn、Ag-Zn、Ag-Niなどの合金が適用できる。

本発明は上記したように、第1被覆層がCuまたはCu合金基材と最外層のSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層の拡散を防止し、さらに第2被覆層が、第1被覆層と最外層のSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層の拡散を防止して最外層のSnまたはSn合金の溶融凝固被覆層表面の酸化変色をなくし、かつ接触抵抗の増加を防止し、従って接触特性の劣化を著しく低減するものである。そして最外層のSnまたはSn合金の層は、溶融凝固被覆層としたので、通常のSnまたはSn合金の層よりも結晶が大きく、このため内部からの拡散反応を抑え耐熱性が向上するものである。

(実施例)

以下に本発明の一実施例について説明する。

実施例1

板厚0.3mmの7/3黄銅条を、電解脱脂、酸洗、水洗後、スルファミン酸浴を用いてめっき厚さ0.05、0.2、0.5、1.0、2.0μmのNiめっきを施し、さらにこの表面に青化浴を用いて、めっき厚さが0.005、0.05、0.2、0.5μmのAgめっきを施し、さらにこの表面に硫酸浴を用いて厚さ1.0μmの光沢Snめっきを行なった後600℃にて10秒間保持し、リフロー処理して、Snめっき被覆材料を作製した。

## 比較例1

Niめっき厚を1.2μmとし、Agめっきをしなかったこと以外は実施例1と同様にしてSnめっき被覆材料を作製した。

## 比較例2

Niめっきを施さず、Agめっき厚を0.2μmとした以外は実施例1と同様にしてSnめっき被覆材料を作製した。

## 比較例3

Niめっき厚を0.03μm、Agめっき厚を0.2μmとした以外は実施例1と同様にしてSnめっき

被覆材料を作製した。

## 実施例3

Niの代りに塩化物-ふっ化物浴を用いてSn-Ni合金めっきを0.5μm施した以外は実施例2と同様にしてSn合金被覆材料を作製した。

上記の実施例および比較例において作製した各試料について、150℃のエアバス内に7週間大気加熱した後の外観、接触抵抗、純Sn層の厚さおよび0.2Rの90°曲げ試験を行なった。この結果を第1表に示す。

被覆材料を作製した。

## 比較例4

Niめっき厚を0.5μm、Agめっき厚を0.001μmとした以外は実施例1と同様にしてSnめっき被覆材料を作製した。

## 比較例5

NiおよびAgめっきを施さず、Cuを青化浴にて0.6μmの厚さにめっきする以外は実施例1と同様にしてSnめっき被覆材料を作製した。

## 比較例6

リフローSnのかわりに硫酸浴による光沢めっきとした以外は実施例1と同様にしてSnめっき被覆材料を作製した。

## 実施例2

板厚0.2mmのりん青銅条を電解脱脂、酸洗、水洗し、ワット浴を用いNiを0.5μmめっきし、その表面にAg-Inめっきを青化浴にて0.2μm施し、その表面にフェノールスルホン酸浴を用いて半田めっきを1.2μmの厚さに施した後600℃で10秒間保持してリフロー処理してSn合金被

第1表 試験結果

実施例/ 比較例	第1中間層 Ni厚 (μm)	第2中間層 Ag厚 (μm)	劣化 7week			90°曲げ 試験
			外観	接触抵抗 (mΩ)	残存 Sn厚(μm)	
実施例-1	0.05	0.2	Δ	10~20	0.4	○
	0.2	0.2	○Δ	5~10	0.3	○
	0.5	0.2	○Δ	5~10	0.5	○
	1.0	0.2	○	5~10	0.5	○Δ
	2.0	0.2	○	5~10	0.5	Δ
	0.5	0.005	○Δ	5~20	0.2	○
	0.5	0.05	○Δ	5~10	0.5	○
	0.5	0.5	○	5~10	0.8	○
比較例-1	1.2	0	Δ	40~500	<0.01	Δ
-2	0	0.2	×	50~120	0.05	○
-3	0.03	0.2	×	50~100	0.05	○
-4	0.5	0.001	Δ	50~250	<0.01	○
-5	0 (0.005μm)	0	×	50~500	<0.01	○
-6	0.05	0.2	×	30~300	0.05	○
実施例-2	0.5	Ag-In 0.2	○Δ	5~10	0.4	○
-3	Sn-Ni 0.5	Ag-In 0.2	○Δ	5~10	0.4	○

(注) 外観: ○…良 ○Δ…稍良 Δ…不良 ×…不良

第1表から明らかなように本発明の実施例1～3の被覆材料はいずれも外觀における表面の変色がなく良好で接触抵抗が小さく、また残存Sn厚さも多いことが判る。これに対し比較例1～6のものは、いずれも外觀表面の変色が多くまた接触抵抗も多く、残存Sn厚さも非常に少ないことが判る。

〔効果〕

以上に説明したように本発明によれば、高温の使用においても表面変色が少なく、かつ接触特性の劣化の極めて少ない、SnまたはSn合金被覆材料が得られるもので工業上顕著な効果を奏するものである。

特許出願人 古河電気工業株式会社